

#5

Japanese Patent Publication No. 5-35009 (JP05035009 B2)
Published on May 25, 1993

SEMIPERMEABLE MEMBRANE SUPPORT AND ITS PREPARATION

PUB. NO.: 61-222506 [JP 61222506 A]
PUBLISHED: October 03, 1986 (19861003)
INVENTOR(s): SHINJIYOU IETSUGU
 SHOJI MICHIO
APPLICANT(s): JAPAN VILENE CO LTD [352315] (A Japanese Company or
 Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 60-067420 [JP 8567420]
FILED: March 29, 1985 (19850329)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a membrane of which the filtering capacity is enhanced without requiring the pretreatment of a support, by casting a polymer solution for forming a semipermeable membrane onto a nonwoven fabric having a two-layered structure wherein low and high density nonwoven fabric layers are laminated.

CONSTITUTION: A polyester fiber web containing 20-80% of a non-stretched polyester fiber is used as a low density layer and the fineness thereof is set to 1-3 denier and the air permeability thereof is set to 5-50cc/cm^(sup 2)/sec. The web is prepared by a dry process. A wet nonwoven web receiving no calender processing and formed by using a modified cross-section fiber with fineness of 15 denier or less is used as a high density layer and the air permeability thereof is set to 0.1-5cc/cm^(sup 2)/sec. Two kinds of these webs are integrally laminated and subjected to calender processing at 150-250 deg.C so as to set air permeability to 0.1-4.5cc/cm^(sup 2)/sec. This web is used as a support to form a membrane.

⑪ 特許公報 (B2)

平5-35009

⑤Int.Cl.⁵B 01 D 69/10
71/48

識別記号

厅内整理番号

8822-4D
8822-4D

⑥⑦公告 平成5年(1993)5月25日

発明の数 2 (全6頁)

⑧発明の名称 半透膜支持体及びその製造方法

⑨特 願 昭60-67420

⑩公 開 昭61-222506

⑪出 願 昭60(1985)3月29日

⑫昭61(1986)10月3日

⑬発明者 新庄家嗣 滋賀県野洲郡中主町比江848

⑭発明者 東海林陸夫 滋賀県守山市水保町1144-14

⑮出願人 日本バイリーン株式会社 東京都千代田区外神田2丁目14番5号

審査官 服部智

⑯参考文献 特開 昭60-238103 (JP, A)

1

2

⑰特許請求の範囲

1 半透膜形成用重合体を流延し、膜形成を行うための不織布からなる半透膜支持体において、該不織布が、乾式ウェブを用いた通気度が $5\sim50\text{cc/cm}^2/\text{sec}$ の低密度層と通気度が $0.1\text{cc/cm}^2/\text{sec}$ 以上で $5\text{cc/cm}^2/\text{sec}$ 未満の高密度層とを積層一体化した二層構造の不織布であり、全体としての通気度が $0.1\text{cc/cm}^2/\text{sec}\sim4.5\text{cc/cm}^2/\text{sec}$ であることを特徴とする半透膜支持体。

2 高密度層が湿式ウェブを用いてなる特許請求の範囲第1項記載の半透膜支持体。

3 高密度層を構成する繊維の20~70%が、楕円形やY字形の異形断面繊維である特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の半透膜支持体。

4 半透膜形成用重合体溶液を流延して膜形成を行ふための半透膜支持体の製造方法において、未延伸ポリエチル繊維又は複合ポリエチル繊維を20~80%含む全ての繊維がポリエチル繊維からなり、その平均デニールが1~3デニールであるカーディング法等で形成された乾式ウェブと、未延伸ポリエチル繊維又は複合ポリエチル繊維を30~90%含む全ての繊維がポリエチル繊維からなり、その平均デニールが0.1~1.5デニールであり、湿式法により抄造して、熱風等で軽く自着するように乾燥せしめた未加圧処理の湿式ウェブとを積層し、次いで、その積層ウェブを強固に

結合することが可能な温度の熱カレンダーで圧着一体化することを特徴とする二層構造の半透膜支持体の製造方法。

5 湿式ウェブが、楕円形やY字形の異形断面繊維を20~70%含んだウェブからなる特許請求の範囲第4項記載の半透膜支持体の製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、限外沪過、逆浸透等の精密沪過、に利用される半透膜形成用の不織布からなる半透膜支持体に関する。この様な精密沪過は近年ますますその重要度が高まり、海水の淡水化、食料品工業、工業廃水の浄化等に用いられ、医療用としても広く応用されているものである。

15 [従来の技術]

合成重合体からなる半透膜は、単体では機械的強度に劣るため、織布等の裏当てを行つたり、又、近年は不織布等の多孔性支持体に直接溶液を流延して使用されている。

20 従来の支持体の有する問題点は、第1に膜と支持体との親和性不良による剥離の問題であり、第2には、支持体中への重合体溶液の浸透不良等によるピンホールの発生の問題及び第3には、支持体の均一性や強度不良等の機械的性能に関する欠陥の問題があつた。

これらの欠陥を克服するために種々の改良が加

えられ、例えば特公昭52-15393の様に重合体溶液により支持体の一部を溶出させることや、特開昭55-132605の様に予め支持体を重合体溶液の溶媒と同溶媒に浸漬すること等で親和性を高める方法や、特開昭58-49408に示される高粘度溶液と低粘度溶液を2段階で流延する方法等が知られている。

又、支持体としては、編織物、不織物、多孔性焼結体、紙等が知られているが、特に半透膜に適した基材は見当らず、他の用途から均質で緻密な基材を転用しているものと考えられる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

この様に、多くの従来の技術では、半透膜形成に最適な支持体を創造するという思想が欠けていたため、特殊な方法や工程を膜形成に必要とし、しかも、前記親和性を向上させる方法は、却つて支持体裏面へ重合体溶液が浸み出し易いために、均一な膜形成が困難になるという欠点があつた。

又、支持体の一部を重合体溶液に溶出せしめ親和性を高める方法は、重合体溶液の各溶媒について支持体の溶出原料を選択する必要があり、どの様な半透膜形成用重合体溶液にも適用できるといふものではなく汎用性がなかつた。しかも、溶出により親和性の向上を期するためには、溶液の流延後に適当な時間を必要とし、凝固工程を速やかに行うことが出来ないという欠点があつた。

又、前記の糊付けしない織物を使用する特開昭58-79506の方法も、その発明の要部とすることは、重合体溶液の配合にあり、どの様な半透膜形成用重合体溶液にも適用できるといったものではなく、これも、又、汎用性に劣るという欠点があつた。

その他にも、不織布を用いた支持体が種々開発されているようであるが、支持体の密度の高いものは、重合体溶液の浸透性が悪くなつて、支持体と膜との剥離強度が低くなるために層間剥離が生じたり、又、支持体中の泡抜けが悪く、残留した気泡がピンホールの原因となり、不都合があつた。逆に、支持体の密度が低いものは、浸透性は良好であるものの、流延面とは逆の裏面に重合体溶液が浸み出し、均一な済過膜が形成されず、済過性能が低下するか、又は、部分的に過剰な圧力が加わることによる半透膜の破壊を生ずるという重大な欠陥があつた。

更に湿式法や紙からなる支持体は、本来密度が大なるために、合浸性に劣り、含浸性を改良し密度を小とすると多くのケバを生じ、これも又、ピンホール等を生じて均質な膜の形成が困難であつた。

本発明は、これらの欠点を克服し、殆んどの半透膜形成用重合体溶液に対して特殊な予備処理等を行わずとも広く適用でき、更に、従来の不織布・紙等のもつ重合体溶液の浸透性に関する制御を容易且つ正確に行うことができるため、均質で剥離が生じず、且つピンホール等のない半透膜形成に最適の支持体を提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、半透膜形成用重合体溶液を流延し、膜形成を行うための不織布からなる半透膜支持体において、該不織布が、乾式ウェブを用いた通気度が $5 \sim 50 \text{cc/cm}^2/\text{sec}$ の低密度層と、通気度が $0.1 \text{cc/cm}^2/\text{sec}$ 以上で、 $5 \text{cc/cm}^2/\text{sec}$ 未満の高密度層とを積層一体化した二層構造の不織布からなり、全体の通気度が $0.1 \sim 4.5 \text{cc/cm}^2/\text{sec}$ であることを特徴とする半透膜支持体が、非常に汎用性が高く、しかもピンホールや層間剥離が生じないという、半透膜形成用の最適の支持体であることを見出したものである。

又、これらの通気度を示す二層構造の半透膜支持体を製造する方法として種々の検討を行つた結果、その一方法として、未延伸ポリエスチル繊維又は複合ポリエスチル繊維を20~80%含む全ての繊維がポリエスチル繊維からなり、その平均デニールが1~3デニールであるカーディング法等で形成された乾式ウェブと、未延伸ポリエスチル繊維又は複合ポリエスチル繊維を30~90%含む全ての繊維がポリエスチル繊維からなり、その平均デニールが0.1~1.5デニールであり、湿式法により抄造され、熱風等で軽く自着するように乾燥せしめた未加圧処理の湿式ウェブとを積層し、次いで、その積層ウェブを強固に結合することが出来る温度の熱カレンダーで圧着一体化することで、強固で安定性の高い、しかも安価な二層構造の半透膜支持体の全く新規な製造方法を見出したものである。

以下、本発明を更に具体的に説明する。

本発明の着眼点は、従来技術が剥離強度の向上、ピンホールの減少、均質膜の作成等を、溶剤

や支持体の組成等の化学的親和性の改良に終始していたのに対し、構造的な視点から、半透膜に適した2層構造の半透膜支持体を開発したものである。

まず、低密度層のウェブの形成について説明すると、該ウェブはエアレイ法やカーディング法等の通常の乾式法により形成することが出来る。この不織ウェブに使用される原料としては、ポリエステル・ポリアミド等の熱可塑性で熱圧着が可能で、且つ半透膜形成重合体溶液に冒されない繊維であれば何でも良いが、半透膜支持体として、十分な強度が得られるためには、未延伸ポリエステル繊維を20~80%、好適には30~60%含有する全ての繊維がポリエステル繊維であるウェブが最適である。又、同様にポリエステル繊維が100%のウェブであつて、未延伸ポリエステル繊維のかわりに低融点ポリエステルと高融点ポリエステルとからなる複合ポリエステル繊維を使用することも好適である。繊維の接着に使用される未延伸ポリエステル繊維、又は、複合ポリエステル繊維の割合が20%未満では強度が不足し、又、ケバ立ちも多くなり80%を越える場合には、剛性が強く、引裂強度の低い不織布しか得られないので共に不適である。又、複合ポリエステル繊維の低融点成分の融点が120~220°Cのものが本発明に適していた。

これらに用いる繊維の半透膜に適した繊度は平均デニールとして1~3デニールであることが適当であり、1デニール未満の場合には速やかな溶液の浸透が困難であり、3デニールを越えると、浸透が早すぎるために高密度層における浸透防止作用を低下させることになるので好ましくない。

次に高密度層の例を説明すると、重合体溶液の浸透を防止することは、通常のカーディングが可能な0.5デニール以上の一般の繊維を使用した乾式法不織布では困難である。本発明は、該溶液の浸透を防止すべく検討した結果、各繊維が1.5デニール以下の未カレンダー処理の湿式法による不織ウェブを用いるか、又は、乾式法、湿式法を問わず1.5デニール以下の異形断面繊維を用いることにより、実質的に良好な浸透防止作用を有する高密度層を形成することを可能とした。ここでいう異形断面繊維とは、繊維断面が円形でない繊維を言い、断面の長軸と短軸の長さの割合（以下

「アスペクト比」という）が異なる繊維であつて、熱圧着により通気度を低下させる形状のものが好ましく、Y字形や楕円形や齒形等が適している。本発明においては特に、アスペクト比が2~7の

5 扁平断面の繊維が最適であつた。又、異形断面繊維といえども繊度が1.5デニールを越える場合には、充分な緻密性が得られず不適当である。又、メルトブロー法による繊維径10μ以下のポリエス 10 テル微細繊維ウェブを用いることも好適であつた。

まず湿式法の一例を示すと、全ての繊維が1.5デニール以下のポリエステル繊維であつて、そのうちの30~90%、好適には40~70%が未延伸繊維のウェブを通常の抄造法で作成する。抄造された15 ウェブは通常は熱カレンダーにより圧密一体化されるが、本発明においては未延伸繊維が完全に結晶化しない様に、150°C以下、好ましくは130°C以下で、且つ80°C以上の温度で無加圧状態で乾燥される。この時の温度条件は未延伸繊維を使用する20 場合には非常に重要である。150°Cを越える温度においては未延伸繊維の結晶化が進行し、後のカレンダー処理において低密度層との一体結合が困難になるとともに、高密度層自体も結合が不十分となり、圧密化が困難となるため所望の重合体溶25 液の浸透防止作用を得ることが出来ない。又、80°C未満の温度では、抄造ウェブが全く結合されていないため、ウェブの形状が保持されず、積層やカレンダー処理の作業が非常に困難となる。従つて、80°C~150°Cの温度により、適度の未延伸繊維が抄造ウェブの形状を保持するための粘性を示し結合要素となり、且つ後のカレンダー工程における二層間の強固な結合及び、高密度層の所望の圧密化を得ることが出来る。

又、複合ポリエステル繊維を用いた場合は、低35 融点成分が粘性を示し、湿式ウェブを軽く自着せしめる温度で乾燥を行えば良いが、この場合も未加圧処理であることが重要である。これは、通常の湿式法における熱カレンダー処理を行うと、表面が平滑になつてしまい、又、低密度層との積層40 熱圧着時における接着要素としての低融点成分が充分な結合作用を果たせなくなるので、この場合も層間剥離の原因となり不適当である。

尚、湿式法を用いる場合、前記乾式不織布をカレンダー処理により予め作成し、直接その上に抄

造ウエブを積層することも可能であるが、前記方法に比し、低密度層と高密度層との層間剥離に弱く、性能的に劣るものであつた。

次に、異形断面纖維を使用した場合の高密度層の形成について説明すると、本発明においては、1.5デニール以下の、アスペクト比が2~7の異形断面纖維と、通常の未延伸纖維又は複合纖維を使用し、そのうち30~70%、好ましくは50~70%が異形断面纖維であることが望ましい。

この方法は、前記した乾式・湿式何れの方法でもウエブを形成することは容易であり、極めて有効な方法である。

又、メルトプロー法により 10μ 以下の微細纖維ウエブを形成することは周知であり、本発明においては、該ウエブが自着作用により軽く結合しているものを使用することが好適であつた。この方法では、微細纖維が延伸された状態のものと、未延伸状態のものとが混在しているため、未延伸ボリエステル纖維の熱圧着と同様の条件で圧密化が可能であり、又、前記低密度層と積層一体化した場合にも層間剥離の生じない強固な結合を得ることができる。

以上の様に形成された高密度及び低密度の両層のウエブは積層され、熱カレンダーにより強固に一体化された半透膜支持体となる。この時の熱圧条件は高密度層が前記浸透防止作用を示すために、該層の通気度が $0.1\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以上で $5\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 未満、好ましくは $4\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 未満になる様にすれば良く、カレンダーの線圧が $30\text{kg}/\text{cm}$ において温度を $150\sim250^\circ\text{C}$ にすることが適当で、特に $200\sim230^\circ\text{C}$ の温度が最適であつた。この時、圧力が変化すれば、加熱条件が変化することは当然であり、又、支持体の総重量等によりカレンダ一処理条件が変化することも云うまでもない。

〔作用〕

本発明により得られた半透膜支持体は、極めて浸透性の優れた低密度層と、浸透を防止する高密度層との相乗効果により、均一でピンホールの生じない膜形成を可能とし、更に理由は不明であるが、多分高密度層が浸透膜を通過した涙液を均一に拡散するとともに、特公昭57-39807に示される様な湿式凝固時に高密度層側の重合体溶液の凝固が遅れるため、テーパー型微孔の形成作用をも有しているものと考えられる。

これらの高密度層の作用は、例えば同じ1.5デニールの乾式ウエブを本発明における湿式ウエブと置換えしたり、又は、異形断面纖維を通常の円形断面纖維に置換した場合には決して得ることの出来ないものである。具体的には実施例で説明するが、同一纖度の不織布を作成した場合、通常の円形断面の纖維を使用した乾式不織布と本発明による高密度層の不織布とを通気度により比較すると、通常の円形断面纖維を用いた湿式法では1/2以下、異形断面纖維を用いた乾式法では1/4以下、異形断面纖維を用いた湿式法では1/6以下という極めて通気度の低い不織布を得ることが可能となり所望の浸透防止作用を示すことが出来る。又、メルトプロー法では前記通常の乾式不織布に比し、1/10以下の通気度の不織布を得ることも可能である。

又、本発明によれば両層の未延伸纖維による結合作用、又は、融点の異なるシースコア型やサイドバイサイド型の複合纖維による結合作用は、本発明に用いる纖維が全てボリエステル纖維よりも強力なものであり、又、乾式ウエブからなる低密度層が具備する高引裂強度や、例えば湿式ウエブからなる高密度層が具備する高引張強度、低伸度等の長所を有効に組合せることも可能であり、膜形成の良さばかりではなく、最適の補強材としての作用をも果たすことが出来る。更に、従来の不織布や紙からなる半透膜支持体は纖維の配列方向により、タテ方向とヨコ方向の強度や伸度等が不均一になるという欠点があつたのに對し、本発明による支持体は二層の積層構造であるので、任意の層を組み合わせることで、あらゆる方向に均一な支持体を得ることも可能である。従つて、本発明による支持体は、半透膜支持体として必要な特性である、膜形成性、膜性能、及び強伸度等の機械的性能等を全て満足する結果を与えるものである。

〔実施例〕

実施例 1

高密度層として纖度1.0デニール、纖維長5mmのボリエステル短纖維50%と同じく1.0デニール、5mmの未延伸ボリエステル纖維50%を通常の湿式法により分散、抄造し $70\text{g}/\text{m}^2$ のウエブをスクリーン上に形成した後、 120°C の温風により乾燥せしめた。このシートは、未延伸纖維の粘着力によ

り緩やかに結合し、ロール状に巻取ることが可能であつた。このシートをベルト上に延展し、その上に低密度層として2.0デニール、51mmのポリエステル繊維65%と同じく2.0デニール、38mmの未延伸ポリエステル繊維35%を混綿・閉織し、クロスレイヤーにて繊維が横方向に配列する様に100g/m²の重量を積層した。積層されたウェブを線圧30kg/cm、温度215°Cで熱カレンダー処理したところ、表Iに示す通気度が3.77cc/cm²/secである2層構造の半透膜支持体を得ることが出来た。低密度層と高密度層の各々の通気度を調べるために、前記湿式ウェブと乾式ウェブの間に薄い離型紙を配置し、同一条件で熱圧着した後、各層を剥離した通気度を測定したことろ、低密度層は11.6cc/cm²/sec、高密度層は4.47cc/cm²/secであつた。

この支持体を使用し、ポリサレホン17重量部、N-メチルピロリドン80重量部、ホルマリン3重量部よりなる重合体溶液を支持体の低密度層側に流延し、同層に浸透するために約5秒間放置した後、水により湿式凝固せしめた。

形成された膜はピンホールも実質的になく均一で、又裏面への浸み出しも皆無であつた。

実施例 2

実施例1と同様に、低密度層として実施例1で使用した未延伸ポリエステル繊維のかわりに、低融点成分の融点が198°Cで2デニール、51mmの芯鞘型複合ポリエステル繊維35%を用いた100g/m²の乾式ウェブを形成し、その上に高密度層としてアスペクト比が3で1.0デニール、38mmの扁平繊維55%と1.0デニール、38mmで低融点成分の融点が198°Cの複合ポリエステル繊維45%混綿した70g/m²のこれも乾式法によるウェブを積層して、熱カレンダー処理により通気度が1.98cc/cm²/secである2層構造の半透膜支持体を得た。これも、表Iに示す様に、半透形成性も、機械的性質も好適な支持体であつた。

表 1

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	実施例4
重量 (g/m ²)	170	170	170	170	170	170
厚み (mm)	0.18	0.19	0.16	0.15	0.16	0.13

比較例 1

実施例1と同じ低密度層ウェブに、高密度層として1.0デニール、38mmの通常のポリエステル繊維55%と、1.0デニール、38mmの未延伸ポリエステル繊維45%を混綿し70g/m²積層した後、実施例1と同一条件で熱圧着し、通気度5.34cc/cm²/secの支持体を得た。

実施例1と同一の重合体溶液を流延したところ、密側の繊維が実施例と同一又はそれ以下にも5かかわらず、裏面へ斑状に浸み出し良好な膜が得られなかつた。

比較例 2

1.5デニール、38mmの扁平ポリエステル繊維60%と1.5デニール38mmの複合ポリエステル繊維40%とを混綿し、170g/m²の単一層の支持体を作成した。前記同様の溶液を流延したところ、浸透性が不良で、膜と支持体間に部分剥離を生じ、又、ピンホールも多数発生していた。

実施例 3

20 実施例1の湿式用ポリエステル繊維の代わりに、アスペクト比2.5の1.0デニール、5mmの扁平ポリエステル繊維を使用し、実施例1と同一の方法で通気度が1.66cc/cm²/secの2層構造の支持体を得た。表Iに示すごとく、これも、又、最適の半透膜支持体であつた。

実施例 4

高密度層としてメルトブロー法により、重量70g/m²で、平均単纖維径が4ミクロンの軽く自着しているウェブの上に、実施例2で用いた100g/m²の低密度層ウェブを積層し、通気度0.68cc/cm²/secの支持体を得た。強度において、実施例1、2及び3より劣るが、メルトブロー法による高密度層が高い撥水性を示し、膜形成時の水による湿式凝固工程で殆ど水を浸透させなかつたことから、テーパー型の微孔形成に有効な方法と考えられる。

		実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	実施例 4
通気度 (cc/ cm ² /sec)	全体	3.77	5.34	1.98	0.85	1.66	0.68
	低密度層	11.6	11.6	11.6	—	11.6	11.6
	高密度層	4.47	9.80	2.81	—	2.32	0.74
ピンホール 裏面への浸み出し 層間剥離	なし	多い	なし	非常に多い	なし	なし	なし
	なし	あり	なし	なし	なし	なし	なし
	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし
強度 (kg/15mm幅)	15	14	18	19	15	12	
伸度 (%)	15	25	26	23	15	24	

〔発明の効果〕

本発明による半透膜支持体は、従来の支持体を必要とする半透膜の製造が何らかの予備処理や溶液の特殊な配合を必要としていたのに対し、殆どの半透膜形成用重合体溶液に対し極めて汎用性があり、又、複雑な工程も不要であつて、膜形成に格別な手段も必要としないという利用価値の高い支持体である。更に、従来の支持体が有していた

剥離強度の向上か、あるいは、裏面への浸み出しによる膜の不均一性の防止かという相反する浸透性の制御という問題を共に解決し、更に膜自体の渾過能力さえも向上せしめる画期的な支持体である。

しかも、本発明の半透膜支持体は粉体焼結等の特殊な方法や特殊原料を使用しないため安価に有用な基材を提供可能とするものである。